

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04066632
PUBLICATION DATE : 03-03-92

APPLICATION DATE : 04-07-90
APPLICATION NUMBER : 02176871

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : YABUKI TATSUMORI;

INT.CL. : C22C 19/03 C22C 19/00 C22C 30/00

TITLE : HYDROGEN STORAGE NI-ZR SERIES ALLOY

ABSTRACT : PURPOSE: To offer a hydrogen storage alloy, excellent in corrosion resistance to an alkaline electrolyte, decreasing the self-discharge of a storage battery and securing a high discharging capacity over a long cycle life by limiting the componental compsn. of an Ni-Zr series alloy.

CONSTITUTION: An alloy having a compsn. contg., by weight, 10 to 37% Zr, 5 to 30% Ti, 5 to 30% Mn, 1 to 30% Fe, 0.001 to 0.5% Pt or Au, 0.01 to 15% W and the balance Ni with inevitable impurities and having an MgZn₂ crystalline structure is prep'd. If required, 0.1 to 16% Cu and/or 0.05 to 10% Cr are added to the above compsn. In this way, this alloy has excellent corrosion resistance to an alkaline electrolyte, decreases the self-discharge of a storage battery when it is used particularly as the active material in the negative pole of a closed Ni-hydrogen storage battery and can furthermore secure a high discharging capacity over a long cycle life.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平4-66632

⑬ Int.Cl.⁹ 旗別記号 廃内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)3月3日
C 22 C 19/03 F 8928-4K
19/00 30/00 8015-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵Ni-Zr系合金
⑯ 特 願 平2-176871
⑯ 出 願 平2(1990)7月4日
⑰ 発明者 土井 英和 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 矢吹 立衛 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
⑰ 出願人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
⑰ 代理人 弁理士 富田 和夫 外1名

明細書

1. 発明の名称

水素吸蔵Ni-Zr系合金

Cu : 0.1~16%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

2. 特許請求の範囲

(1) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、 Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、 Pt または Au : 0.001~0.5%、 W : 0.01~15%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

(2) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、 Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、 Pt または Au : 0.001~0.5%、 W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

(3) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、 Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、 Pt または Au : 0.001~0.5%、 W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

Cr : 0.05~10%、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

(4) Zr : 10~37%、 Ti : 5~30%、 Mn : 5~30%、 Fe : 1~30%、 Pt または Au : 0.001~0.5%、 W : 0.01~15%、

を含有し、さらに、

特開平4-66632 (2)

Cu : 0.1 ~ 18%、Cr : 0.05 ~ 10%、を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とするMgZn₂型結晶構造をもった水素吸蔵Ni-Zr系合金。

3. 発明の詳細な説明

(発明上の利用分野)

この発明は、MgZn₂型結晶構造、すなわち六方晶C14型結晶構造をもち、特に密閉型Ni-水素蓄電池の負極活物質として用いるのに適した水素吸蔵Ni-Zr系合金に関するものである。

(従来の技術)

一般に、密閉型Ni-水素蓄電池が、水素吸蔵合金を活物質として用いてなる負極と、Ni正極と、さらにセパレータおよびアルカリ電解液で構成され、かつ前記負極を構成する水素吸蔵合金には、

- (a) 室温付近での水素吸蔵・放出能が大きい。
- (b) PCT曲線における室温付近の温度でのブ

ラト-压に相当する平衡水素解離圧が比較的低い(5気圧以下)。

(c) アルカリ電解液中で耐食性および耐久性(耐劣化性)がある。

(d) 水素酸化能(触媒作用)が大きい。

(e) 水素の吸蔵・放出の繰返しに伴う微粉化が起り難い。

(f) 無(低)公害である。

以上(a)~(g)の性質を具备することが望まれ、さらにこのような性質を具备した水素吸蔵合金を負極の活物質として用いてなる密閉型Ni-水素蓄電池は、大きな放電容量、長い充・放電サイクル寿命、すぐれた急速充・放電特性、および低自己放電などの好ましい性能を發揮するようになることも良く知られるところである。

したがって、特に密閉型Ni-水素蓄電池の負極を構成する活物質として用いるのに適した水素吸蔵合金の開発が盛んに行なわれ、例えば特開昭61-45583号公報に記載されるMgZn₂型結晶

構造、すなわち六方晶C14型結晶構造をもった水素吸蔵合金はじめ、多数の水素吸蔵合金が開発されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、すでに提案されているいずれの水素吸蔵合金も密閉型Ni-水素蓄電池の負極活物質として用いる場合に要求される上記の性質をすべて満足して具备するものではなく、より一層の開発が望まれているのが現状である。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に密閉型Ni-水素蓄電池の負極活物質として用いるのに適した水素吸蔵合金を開発すべく研究を行なった結果、重量%で(以下%は重量%を示す)、

Zr : 10 ~ 87%、Ti : 5 ~ 10%、

Mn : 5 ~ 80%、Fe : 1 ~ 80%、

Pt または Au : 0.001 ~ 0.5 %、

W : 0.01 ~ 15%、

を含有し、さらに必要に応じて、

Cu : 0.1 ~ 18%、Cr : 0.05 ~ 10%、のうちの1種または2種を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成を有する水素吸蔵Ni-Zr系合金は、MgZn₂型結晶構造(六方晶C14型結晶構造)をもち、密閉型Ni-水素蓄電池の負極活物質として用いる場合に要求される上記(a)~(g)の性質を十分満足した状態で具备し、したがってこれを負極活物質として用いた密閉型Ni-水素蓄電池は、大きなエネルギー密度と電気容量をもち、かつ長いサイクル寿命を示すようになるほか、自己放電が小さくなり、さらに高率充・放電特性にもすぐれ、無公害および低成本と合わせて、すぐれた性能を發揮するようになるという研究結果を得たのである。

この発明は、上記研究結果にもとづいてなされたものであって、以下に上記水素吸蔵Ni-Zr系合金の成分組成を上記の通りに固定した理由を説明する。

(a) Zr および Ti

これらの成分には、共存した状態で合金に望ま

特開平4-66632 (3)

しい水素吸蔵・放出特性を具備せしめると共に、空温における平衡水素解離圧（ブラー压）を、例えはる気圧以下に低下させる作用があるが、その含有量がそれぞれ Zr : 10%未満および Tl : 5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方 Zr の含有量が37%を超えると、放電容量の水素解離圧依存の点では問題はないが、水素吸蔵・放出能が低下するようになり、また Tl の含有量が30%を超えると、平衡水素解離圧が例えはる5気圧以上に上昇するようになり、大きな放電容量を確保するためには高い水素解離圧を必要とするようになって蓄電池として好ましくないものとなることから、その含有量を、それぞれ Zr :10~87%、 Tl :5~80%と定めた。

(b) Mn

Mn 成分には、水素吸蔵・放出能を向上させ、かつアルカリ電解液中の合金の耐食性および耐久性を向上させるほか、蓄電池の負極活性物質として用いた場合に自己放電を抑制する作用があるが、その含有量が5%未満では前記作用に所望の効果

が得られず、一方その含有量が30%を超えると、水素吸蔵・放出特性が損なわれるようになることから、その含有量を5~30%と定めた。

(c) Fe

Fe 成分には、水素化物を一段と安定化し、もって蓄電池性能の安定化に寄与する作用があるほか、 Ni の一部代替成分として用いても Ni によってもたらされる作用効果が損なわれることがないので、経済性を考慮して含有されるが、その含有量が1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が30%を超えると、水素吸蔵能が低下するようになることから、その含有量を1~30%と定めた。

(d) Pt または Au

これらの成分には、水素吸蔵能を一段と増大させ、もって Ni - 水素蓄電池の負極活性物質として用いた場合に放電容量を増加させて、その使用寿命の著しい延命化に寄与する作用があるが、その含有量がそれぞれ 0.001%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方それぞれ 0.5%を超

て含有させても前記作用により一層の向上効果が得られず、経済性を考慮して、その含有量をそれぞれ 0.001~0.5%と定めた。

(e) W

W 成分には、アルカリ電解液中の合金の耐食性を一段と向上させると共に、耐久性も向上させ、さらに蓄電池の負極活性物質としての実用に際して自己放電を抑制する作用があるが、その含有量が 0.01%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、その含有量が15%を超えると、水素吸蔵・放出特性が損なわれるようになることから、その含有量を0.01~15%と定めた。

(f) Cu

Cu 成分には、水素吸蔵・放出能の増大および平衡水素圧の適正化を一段と促進する作用があるので、必要に応じて含有されるが、その含有量が 0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が16%を超えると、水素吸蔵・放出能の低下を招き、放電容量が低下するようになることから、その含有量を0.1~16%と定

めた。

(g) Cr

Cr 成分には、水素吸蔵・放出能を低下させることなく、アルカリ電解液中の耐食性を一段と向上させる作用があるので、必要に応じて含有されるが、その含有量が0.05%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が10%を超えると、水素吸蔵・放出能が低下するようになることから、その含有量を0.05~10%と定めた。

【実施例】

つぎに、この発明の水素吸蔵 Ni - Zr 系合金を実施例により具体的に説明する。

通常の高周波誘導溶解炉を用い、Ar雰囲気中にてそれぞれ第1段に示される成分組成をもった Ni - Zr 系合金溶液を調製し、鋼鋳型に鋳造してインゴットとした後、このインゴットをAr雰囲気中、900~1000°Cの範囲内の所定温度に5時間保持の条件で焼結し、ついでショークラッシャーを用い、粗粉碎して直径：2mm以下の粗粒とし、

特開平4-66632 (4)

種別	成 分 構 成 (質量%)											電気池の特性						腐食減量 (mg/cm ² /hr)
	Zr	Tl	Mn	Fe	Pt	Au	W	Cu	Cr	V	Ni + 不純物	140サイ クル後	230サイ クル後	420サイ クル後	240時間 放置後	480時間 放置後		
本 銅 鋅 水 銀 銅 鋅 合 金	1	10.1	12.1	15.1	10.7	—	0.007	0.15	—	—	—	231	274	255	61	56	2.4	
	2	29.9	12.3	15.8	10.8	0.009	—	0.17	—	—	—	291	264	219	71	56	2.0	
	3	14.0	12.0	15.0	10.8	0.008	—	0.16	—	—	—	312	302	274	73	61	1.8	
	4	27.0	9.1	14.0	12.7	0.11	—	3.4	—	—	—	291	268	259	64	57	0.1	
	5	27.3	29.9	14.1	12.8	—	2.10	3.1	—	—	—	302	291	272	70	60	2.2	
	6	26.1	11.0	3.1	12.4	—	0.32	5.1	—	—	—	260	271	248	64	58	1.4	
	7	26.0	11.2	29.7	12.3	0.30	—	5.4	—	—	—	278	267	263	65	57	0.7	
	8	26.4	10.9	15.7	1.2	0.35	—	7.5	—	—	—	201	286	220	70	61	0.8	
	9	28.5	10.4	18.8	25.5	—	0.04	7.1	—	—	—	279	267	261	64	57	0.9	
	10	25.2	9.8	14.3	10.3	0.0011	—	1.9	—	—	—	276	262	230	65	60	4.1	
	11	25.1	6.0	14.8	10.6	0.46	—	3.7	—	—	—	282	274	278	74	65	1.3	
	12	25.8	10.1	15.0	8.8	—	0.0012	3.3	—	—	—	277	261	261	65	61	4.9	
	13	25.8	10.9	15.1	8.9	—	0.48	3.6	—	—	—	268	275	277	74	64	1.4	
	14	26.4	10.8	18.8	10.2	0.28	—	2.018	—	—	—	272	261	260	69	60	0.5	
	15	26.5	10.8	15.1	10.0	—	0.24	14.6	—	—	—	216	276	257	73	62	0.11	
	16	26.0	10.9	18.2	11.0	—	0.15	6.9	1.0	—	—	270	268	250	68	59	0.8	

図 1 表 の 1

種別	成 分 構 成 (質量%)											電気池の特性						腐食減量 (mg/cm ² /hr)
	Zr	Tl	Mn	Fe	Pt	Au	W	Cu	Cr	V	Ni + 不純物	140サイ クル後	230サイ クル後	420サイ クル後	240時間 放置後	480時間 放置後		
本 銅 鋅 水 銀 銅 鋅 合 金	17	29.1	10.0	10.1	11.1	0.052	0.11	8.4	15.9	—	—	293	372	284	63	57	0.8	
	18	30.1	11.2	15.8	8.4	0.11	—	3.4	—	0.054	—	272	265	255	57	57	2.0	
	19	29.3	11.6	15.9	8.8	0.97	0.05	8.0	—	9.7	—	281	253	250	71	62	0.11	
	20	20.1	11.6	15.7	8.0	—	0.06	3.2	2.0	1.1	—	276	281	253	70	61	0.5	
	21	20.4	10.8	15.6	8.1	0.09	0.07	3.1	4.9	7.2	—	279	267	281	72	63	0.12	
	22	20.2	11.0	15.8	6.2	0.17	—	5.2	10.0	2.7	—	250	269	263	74	65	0.11	
	1	8.7	12.3	15.7	10.8	—	0.008	0.16	—	—	—	255	221	101	60	41	0.8	
	2	24.7	12.1	10.8	10.6	0.009	—	0.18	—	—	—	251	225	115	61	50	1.3	
	3	27.5	3.0	14.2	12.5	0.18	—	3.5	—	—	—	246	231	214	58	42	0.1	
	4	27.7	31.0	14.6	12.6	—	0.12	3.4	—	—	—	278	254	110	54	38	0.1	
	5	28.1	11.2	4.1	12.6	—	0.33	6.1	—	—	—	257	238	122	55	40	0.9	
	6	28.4	11.0	31.9	12.6	0.29	—	5.8	—	—	—	196	171	69	67	42	0.4	
	7	23.5	10.8	15.7	31.6	—	0.82	7.4	—	—	—	281	257	244	80	39	0.7	
	8	25.2	10.1	14.5	10.3	—	—	4.1	—	—	—	224	211	188	48	34	0.5	
	9	28.6	10.4	19.2	10.1	—	0.59	—	—	—	—	250	218	201	49	37	14.1	
	10	28.8	10.3	18.1	10.3	0.25	—	10.0	—	—	—	251	223	182	64	59	0.08	
	從来水銀 銅合金	24.1	14.2	—	—	—	—	—	—	10.8	鐵	216	201	183	17	5	18.8	

(原印: 本角明記印)

図 1 表 の 2

さらにポールミルを用いて微粉砕して 350mesh以下の粒度とすることによりいずれも Mg-Zn₂型結晶構造をもった本発明水素吸蔵合金1～22、比較水素吸蔵合金1～10、および従来水素吸蔵合金をそれぞれ製造した。

ついで、この結果得られた各種の粉末状水素吸蔵合金を活物質として用い、まず、これにポリビニールアルコール(PVA)の2%水溶液を添加してペースト化した後、95%の多孔度を有する市販のNiウイスカー不織布に充填し、乾燥し、さらに加圧して、平面寸法：42mm×35mmにして、厚さ：0.60～0.65mmの形状(活物質充填量：約2.8g)とし、これの一辺にリードとなるNi薄板を接着により取付けて負極を製造し、一方正極として同寸法のNi焼結板を2枚用意し、これを前記負極の両側に配置し、80%KOH水溶液を注入することにより密閉型Ni・水素蓄電池を製造した。

なお、この結果得られた各種の蓄電池を、いずれも開放電池とし、かつ正極の容量を負極の容量より著しく大きくすることにより負極の容量を制

定し易くした。

また、上記比較水素吸蔵合金1～10は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分含有量(第1表に※印を付す)がこの発明の範囲から外れた組成をもつものである。

つぎに、これらの各種の蓄電池について、充放電速度：0.2C、充電電気量：負極容量の130%の条件で充・放電試験を行い、1回の充電と放電を1サイクルとし、140サイクル後、280サイクル後、および420サイクル後における放電容量をそれぞれ測定した。

また、さらに第1表に示される組成をもった各種の粉末状水素吸蔵合金を用い、平面サイズを90mm×40mm、厚さ：0.60～0.65mmとして、容量：1450～1500mAh(活物質充填量：約6g)とする以外は、上記の充・放電試験で用いた蓄電池の負極板と同一の条件で負極板を製造し、一方正極板は、95%の多孔度を有するNiウイスカー不織布に水酸化ニッケル[Ni(OH)₂]を活物質として充填し、乾燥し、さらにプレス加工した後、リ-

ドを取付けて、平面寸法：70mm×40mm、厚さ：0.65～0.70mmの形状(容量：1000～1050mAh)とすることにより製造し、この結果得られた負極板と正極板を、セバレータを介してうず巻き状にした状態で、電解液と共にケース(これはθ端子と兼用)の中に収容した構造の密閉型Ni・水素蓄電池とした。なお、この蓄電池においては、正極容量より負極容量を大きくして正極側の蓄電池を構成した。

また、これらの蓄電池に対する自己放電試験は、まず室温で0.2C(200mA)で7時間充電し、ついで蓄電池を45°Cに温度セットしてある恒温槽中に閉路状態(電池に負荷をかけない状態)で、240時間および480時間放置し、放置後、とり出して、室温で0.2C(200mA)放電を行ない、容量残存率を求めることにより行なった。

さらに、同じく第1表に示される成分組成をもった各種の水素吸蔵合金について、一般にRaney試験と呼ばれている方法を用い、試験片を上記のインゴットより切り出してプラスチック樹脂に埋

め込み、腐食面をエメリーペーパー#600で研磨仕上げした状態で、コールドフィンガー型コンデンサー付三角フラスコに装入し、沸騰した35%KOH水溶液中に120時間保持の条件でアルカリ電解液腐食試験を行ない、試験後の腐食減量を測定した。これらの測定結果を第1表に示した。

(発明の効果)

第1表に示される結果から、本発明水素吸蔵合金1～22は、いずれも従来水素吸蔵合金に比して、アルカリ電解液に対してすぐれた耐食性を示し、さらにこれを密閉型Ni・水素蓄電池の負極活物質として用いた場合、蓄電池は高容量をもつようになり、従来水素吸蔵合金を用いた蓄電池に比して充・放電サイクルを繰り返した場合の容量低下が著しく小さいという好ましい結果を示すことが明らかであり、一方比較水素吸蔵合金1～10に見られるように、構成成分のうちのいずれかの成分含有量でもこの発明の範囲から外れると、本発明水素吸蔵合金に比して、アルカリ電解液に対する耐食性、並びにこれを蓄電池の負極活物質として

特開平4-66632 (6)

用いた場合の蓄電池の放電容量および自己放電のうちの少なくともいすれかの特性が劣ったものになることが明らかである。

上述のように、この発明の水素吸蔵Ni-Zr系合金は、アルカリ電解液に対する耐食性にすぐれているほか、特に密閉型Ni-水素蓄電池の負極活性物質として用いた場合に、負極活性物質に要求される特性をすべて十分満足する状態で具备しているので、蓄電池の自己放電が著しく低減し、さらに長いサイクル寿命に亘って大きな放電容量が確保されるようになるなど工業上有用な特性を有するのである。

出願人：三菱金属株式会社

代理人：富田和夫 外1名